

008477575

WPI Acc No: 1990-364575/ 199049

Hot-melt tacky adhesives composite - contg. alkyl (meth)acrylate further  
polymer polar monomer copolymerises resin and polystyrene polymer

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 2261876	A	19901024	JP 8983319	A	19890331	199049 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 8983319 A 19890331

Abstract (Basic): JP 2261876 A

Composite contains (metha)alkyl acrylate (A) (100 wt.%), polymer (B) (5-30 wt.%), polar monomer (C) (0.2-5 wt.%) copolymerised resin (D) (100 wt.%) and styrene polymer (E) (1-15 wt.%). (A) is of formula  $\text{CH}_2\text{-CR}_1\text{-COOR}_2$ . R1: H or CH<sub>3</sub>. R2: a 4-10C alkyl. (B) is of formula  $\text{CH}_2\text{-CR}_3\text{-COOR}_4$ . R3: H or CH<sub>3</sub>. Average mol.wt. is 2000-50000.

USE/ADVANTAGE - The hot-melt tacky adhesives composite does not produce bleeding phenomenon and the tacky adhesion force is effective for a low polar adherent such as polyolefin. (5pp Dwg.No.0/0)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-261876

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 09 J 133/06  
//C 09 J 133/06  
125:04)

識別記号  
JDD

庁内整理番号  
6779-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ホットメルト粘着剤組成物

⑯ 特 願 平1-83319

⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑱ 発 明 者 丸 山 博 和 大阪府堺市新金岡町1丁3番19-103号

⑲ 発 明 者 吉 成 英 二 大阪府豊中市上新田2丁目3番3-512号

⑳ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

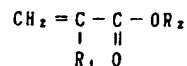
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ホットメルト粘着剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

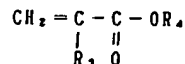
### (1) (a) 一般式



(但し、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>を、R<sub>2</sub>は炭素数4～10のアルキル基を示す。)

で表わされる(メタ)アクリル酸アルキル

(A) 100重量部と、一般式



(但し、R<sub>3</sub>はH又はCH<sub>3</sub>を、R<sub>4</sub>は重量平均分子量2000～50000であつて、Tgが50℃以上の非重合性ポリマーを示す。)

で表わされる重合性ポリマー(B) 5～30重量部と、極性モノマー(C) 0.2～5重量部とをラジカル共重合してなる共重合樹脂

(D) 100重量部に対して、

(b) 重量平均分子量が1000～15000であるスチレン系重合体(E) 1～15重量部を含有することを特徴とするホットメルト粘着剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、主としてポリオレフィン樹脂等の低極性被着材に対する粘着力及び凝集力にすぐれると共に、ブリード現象を起こさないアクリル系ホットメルト粘着剤組成物に関する。

(従来の技術)

(メタ)アクリル酸アルキル(アクリル酸アルキル又はメタクリル酸アルキルを意味する。以下、同じ。)重合体を主成分とする溶剤型粘着剤は、粘着性、凝集力、透明性、耐老化性等の性能にすぐれており、種々の分野において広く用いられているが、最近においては、溶剤型から熱溶融塗工可能な無溶剤型への変換が強く望まれている。

このような無溶剤型のホットメルト型アクリル系粘着剤として、例えば、特開昭60-2346

9号公報、特開昭61-103971号公報等には、(メタ)アクリル酸アルキル、重合性ポリマー(所謂マクロモノマー)及びアクリル酸並びにアクリルアミド等で代表される極性モノマーからなる組成物や、このような組成物を利用した粘着シートが開示されている。

特に、特開昭61-103971号公報には、上記組成物に可塑剤や粘着付与樹脂を配合することによつて、熱熔融性(即ち、ホットメルト性)、タック、粘着性及び凝集力等の粘着物性のバランスにすぐれた粘着剤が開示されている。

しかしながら、従来の上記したような粘着剤組成物では、アクリル系のホットメルト粘着剤組成物に要求される熱熔融性(ホットメルト性)と粘着性との間に望ましい物性バランスを付与することが非常に困難である。特に、特開昭60-23469号公報に示された組成によれば、例えば、ポリエチレン等のような低極性物質への粘着性、特に、低温における粘着性が低い。

また、特開昭61-103971号公報に記載

されているように、可塑剤を含む組成物を紙等の支持体に塗布した場合は、その可塑剤が支持体に移行する等の問題を有する。

上述したように、アクリル系粘着剤は、粘着性、耐劣化性、耐候性等にすぐれるので、種々の用途に利用されているが、現状では、溶液又はエマルジョン型のような液状塗布乾燥型粘着剤が主流であつて、無溶剤化への要求からホットメルト化が試みられているものの、十分な物性のものが得られておらず、実用に供することが困難な状況にある。

(発明が解決しようとする課題)

そこで、本発明者らは、ホットメルト性と粘着性との間にすぐれたバランスを有し、しかも、低極性の被着物質に対しても、粘着力や凝集力にすぐれると共に、低温においても粘着力の低下の少ない種々のアクリル系ホットメルト粘着剤を検討した。しかし、このようなホットメルト粘着剤組成物であつても、これを紙基材に塗布した場合、粘着剤組成物に含まれている低分子量物が紙基材

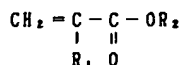
の表面にブリードし、本来、不透明であつた紙基材が半透明となる現象、即ち、ブリード現象を起こす場合がある。

従つて、本発明は、主としてポリオレフィン樹脂等の低極性被着材に対する粘着力及び凝集力にすぐれると共に、ブリード現象を起こさないアクリル系ホットメルト粘着剤組成物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明のホットメルト粘着剤組成物は、

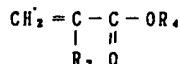
(a)一般式



(但し、 $\text{R}_1$ はH又は $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}_2$ は炭素数4～10のアルキル基を示す。)

で表わされる(メタ)アクリル酸アルキル

(A) 100重量部と、一般式



(但し、 $\text{R}_3$ はH又は $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}_4$ は重量平均分子

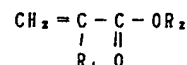
量2000～50000であつて、 $T_g$ が50℃以上の非重合性ポリマーを示す。)

で表わされる重合性ポリマー(B) 5～30重量部と、極性モノマー(C) 0.2～5重量部とをラジカル共重合してなる共重合樹脂(D) 100重量部に対して、

(b)重量平均分子量が1000～15000であるスチレン系重合体(E) 1～15重量部を含有することを特徴とする。

本発明によるホットメルト粘着剤組成物は、その一成分として、前記(メタ)アクリル酸アルキル(A)、重合性ポリマー(B)及び極性モノマー(C)をラジカル共重合してなる共重合樹脂(D)を含む。

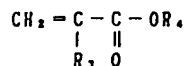
上記(メタ)アクリル酸アルキル(A)は、一般式



(但し、 $\text{R}_1$ はH又は $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}_2$ は炭素数4～10のアルキル基を示す。)

で表わされ、例えば、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル等が好適に用いられる。

重合性ポリマー(B)は、一般式



(但し、 $\text{R}_3$ はH又は $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}_4$ は重量平均分子量2000~50000であつて、 $\text{Tg}$ が50℃以上の非重合性ポリマーを示す。)

で表わされる所謂マクロモノマーであり、分子の一方の末端に重合性の(メタ)アクリレート基を有し、他方の末端には、非重合性のポリマー $\text{R}_4$ を有する。ここに、この非重合性のポリマー $\text{R}_4$ は、 $\text{Tg}$ (ガラス転移温度)が50℃以上であつて、且つ、重量平均分子量(Mw)が2000~50000の範囲にある。

このようなマクロモノマーは、例えば米国特許第3,786,116号公報や特開昭60-133007

号公報等に開示されている方法に従つて製造することができる。

上記重合性ポリマー(B)における上記非重合性のポリマー $\text{R}_4$ の $\text{Tg}$ が50℃未満のときは、得られる粘着剤が柔らかくなり、凝集力が低下する。また、上記非重合性のポリマーの重量平均分子量(Mw)が小さくなると、同様に、得られる粘着剤が柔らかくなり、凝集力が低下する。他方、Mwが大きくなると、重合性ポリマー(B)の反応性が低下するので、上記非重合性のポリマーのMwは2000~50000の範囲とされ、好ましくは5000~20000の範囲である。このような非重合性のポリマーとしては、例えば、ポリスチレン又はその誘導体や、ポリメチルメタクリレート若しくはその誘導体等が好適に用いられる。

重合性ポリマー(B)を前記(メタ)アクリル酸アルキル(A)や後述する極性モノマー(C)と共重合することによつて、凝集力の向上を図ることができるが、共重合樹脂(D)の製造において、上記重合性ポリマー(B)は、前記(メタ)

アクリル酸アルキル(A)100重量部に対して、5~30重量部、望ましくは8~15重量部の範囲で用いられる。

重合性ポリマー(B)の重合量が前記(メタ)アクリル酸アルキル(A)100重量部に対して、5重量部未満では、得られる共重合樹脂(D)が十分な凝集力をもたず、逆に30重量部を越えるときは、粘着性が発現し難くなるので好ましくない。

次に、極性モノマー(C)としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等が挙げられ、特に、アクリルアミド又はアクリル酸が好ましく用いられる。このような極性モノマーは、得られるホットメルト粘着剤組成物に接着力、特に、極性界面を有する被着材に対する接着力を高める作用を有し、本発明においては、共重合樹脂の製造において、前記(メタ)アクリル酸アルキル(A)100重量部に対して、0.2~5重量部の範囲で用いられる。使用量が余りに

多いときは、ポリエチレン等のような低極性物質に対する接着力を低下させるので好ましくない。

本発明において、前記共重合樹脂(D)は、上述したような(メタ)アクリル酸(A)、重合性ポリマー(B)及び極性モノマー(C)をラジカル共重合することによつて得ることができるが、更に、必要に応じて、その他の共重合性モノマーを併用してもよい。このような共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、N-ビニルピロリドン、N-フェニルマレイミド、(メタ)アクリル酸テトラヒドロキシフルフリル、酢酸ビニル等を挙げることができる。

特に、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、N-ビニルピロリドン等は、得られるホットメルト粘着剤組成物のポリオレフィンに対する接着性を向上させるために好ましく用いられる。これらのモノマーは、(メタ)アクリル酸エステル100重量部に対し

て、40重量部以下の範囲で用いられる。

上述したような(メタ)アクリル酸(A)、重合性ポリマー(B)、極性モノマー(C)及び必要に応じてその他のモノマーをラジカル共重合する方法は、任意の方法が採用されてよく、例えば、溶液重合又は塊状重合等が採用される。重合開始剤としては、例えば、パーオキサイド系又はアゾ系化合物等が適宜に用いられるが、光又は放射線等を照射して光重合してもよい。また、得られる共重合樹脂の分子量を調整するために、必要に応じて、適当な連鎖移動剤、例えば、ラウリルメルカプタン等を併用してもよい。

本発明によるホットメルト粘着剤組成物は、このような共重合樹脂(D)と共に、重量平均分子量が1000~15000であるスチレン系重合体(E)を含む。ここに、スチレン系重合体(E)としては、特に、スチレン又は $\alpha$ -メチルスチレンのホモポリマー、これらの共重合体又はスチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンとこれらに共重合性を有する第3のモノマーとの共重合体が好ま

しく用いられる。このような第3のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、無水マレイン酸等が用いられる。このようなスチレン系重合体は、本発明によるホットメルト粘着剤組成物のブリード現象を抑制する。

本発明においては、このようなスチレン系重合体(E)は、前記共重合樹脂(D)100重量部に対して、1~15重量部の範囲で用いられる。スチレン系重合体の配合量が前記共重合樹脂100重量部に対して、1重量部未満であるときは、得られるホットメルト粘着剤組成物のブリード現象を抑制することが困難であり、他方、15重量部を越えると、粘着剤としての性能を発現し難くなる。特に、スチレン系重合体の好ましい配合量は、前記共重合樹脂100重量部に対して、3~10重量部の範囲である。

(発明の効果)

本発明によるホットメルト粘着剤組成物は、以上のように、所定のモノマー成分からなるアクリ

ル系共重合体と共に、スチレン系重合体を含むので、例えば、紙基材の表面に塗布しても、ブリード現象がなく、しかも、ポリオレフィン樹脂等の低極性被着材に対する粘着力及び凝集力にすぐれるので、紙ラベルの製造等に好適に用いることができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例について説明する。

実施例1~8及び比較例1~6

#### (1) ホットメルト粘着シートの調製

冷却管を備えた反応器に第1表に示すようにアクリル酸2-エチルヘキシル(A)、分子末端がメタクリレート化されたポリスチレン(B)(サートマー社製マクロマーC-4500、重量平均分子量13000、Tg100℃)、極性モノマー(C)としてのアクリルアミド、溶剤としての酢酸エチル、及び必要に応じてその他のモノマーとしてのアクリル酸シクロヘキシル又はN-ビニルピロリドンと、ラウリルメルカプタンとをそれぞれ所定量仕込み、昇温した後、酢酸エチルの還

流下に、アゾビスイソブチロニトリルを1時間ごとに0.01重量部ずつ滴下し、6時間ラジカル重合を行なつて、アクリル共重合体溶液を得た。

得られた共重合体溶液に第1表に示す量でスチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体(理化ハーキュレス社製エンデックス155、重量平均分子量6000、Tg150℃)を溶解させた。この溶液から溶剤を揮散させて、ホットメルト粘着剤組成物を得た。

このホットメルト粘着剤組成物を厚さ25 $\mu$ mのポリエステルフィルム及び厚さ100 $\mu$ mの上質紙の上に厚さ20 $\mu$ mに160℃で塗布し、それぞれポリエステルテープ及び紙ラベルを得た。

#### (2) ポリエステルテープ及び紙ラベルの物性測定

(1)で調製したポリエステルテープ及び紙ラベルの物性を以下に示す測定法に従つて測定した。その結果を第1表に示す。

#### 40℃保持力

JIS Z 0237に従つて、25mm×25mmのポリエステルテープと紙ラベルとをそれぞれステンレス

第 1 表

	実 施 例								比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
共重合樹脂(D) モノマー組成 (重量部)														
(A) アクリル酸 2-エチルヘキシル	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) マクロマーC-4500 <sup>1)</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(C) 極性モノマー														
アクリルアミド	0.588	0.588	1.47	1.47	0.581	0.581	1.47	1.47	0.588	1.47	0.581	1.47	0.588	1.47
その他のモノマー														
アクリル酸シクロヘキシル	10	10	4.5	4.5					10	4.5	-	-	10	4.5
N-ビニル-2-ピロリドン	-	-	-	-	7.65	7.65	4.5	4.5	-	-	7.65	4.5	-	-
ラウリルメルカプタン <sup>2)</sup>	-	-	-	-	0.1	0.1	0.08	0.08	-	-	0.1	0.08	-	-
(E) スチレン系重合体														
エンデックス115 <sup>3)</sup>	6	10	6	10	6	10	6	10	-	-	-	-	1	20
粘着剤組成物の物性														
40℃保持力 (時間)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
対ポリエチレン 23℃	890	800	800	810	870	720	650	680	920	700	850	650	900	450
粘着力 0℃	450	400	410	380	440	380	380	350	450	370	430	400	430	100
-10℃	360	210	250	220	340	300	230	240	340	270	360	250	340	≈0
ブリード状態	○	○	△	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○

(注) 1) 分子末端がメタクリレート化されたポリスチレン (B) (サートマー社製マクロマーC-4500、重量平均分子量13000、Tg100℃)

2) 連鎖移動剤

3) 理化ハーキュレス社製スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、重量平均分子量6000、Tg150℃

板に貼付した後、40℃のオープン中で1kgの荷重をかけ、荷重が落下するまでの時間を測定した。

#### 対ポリエチレン粘着力

被着体に清浄な表面のポリエチレン板を用いた以外は、JIS Z 0237に従って、23℃、0℃及び-10℃における180°剥離力によって粘着力を測定した。

#### ブリードの測定

紙ラベルを80℃に設定されたオープン中に7日間放置し、紙基材表面へのブリードの有無を目視にて観察した。表中、○はブリードがない、△はブリードがややある、×はブリードが著しいを示す。

特許出願人 積水化学工業株式会社

代表者 廣 田 肇